

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-266879

(43)Date of publication of application : 28.09.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-080199

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 22.03.2000

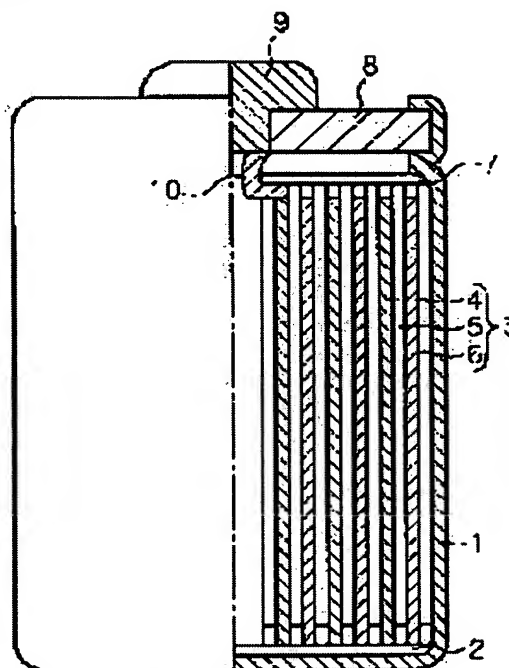
(72)Inventor : KUBO KOICHI
KANAI HIDEYUKI
KANDA MOTOI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery that realizes a high energy density and is excellent in safety.

SOLUTION: The non-aqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode 4 which contains lithium contained compounds, a negative electrode 5 and non-aqueous electrolyte. The conducting agent contained in the positive electrode is comprised of (a) an oxide having a perovskite structure as expressed in the formula ABO_3 , (b) an oxide having a K_2NiF_4 type structure as expressed in the formula A_2BO_4 (wherein A is at least one kind selected from a group of a bivalence typical element, a lanthanoid element or a combination of these, B is one kind selected from a transition element of IVa, Va, VIa, VIIa, VIIIa, and Ib Group), (c) an oxide as expressed in the formula MO_2 (wherein M is at least one kind selected from a transition element of Va, VIa, VIIa, VIIIa, Ib Group), and (d) an oxide selected from a group of a mixture of the above (a), (b), and (c), and it is composed of conductive oxide having a free electron.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-266879

(P2001-266879A)

(43) 公開日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(51) Int.Cl.⁷H 0 1 M 4/58
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58
10/40

テマート* (参考)

5 H 0 2 9
Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-80199 (P2000-80199)

(22) 出願日 平成12年3月22日 (2000.3.22)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 久保 光一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 金井 秀之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

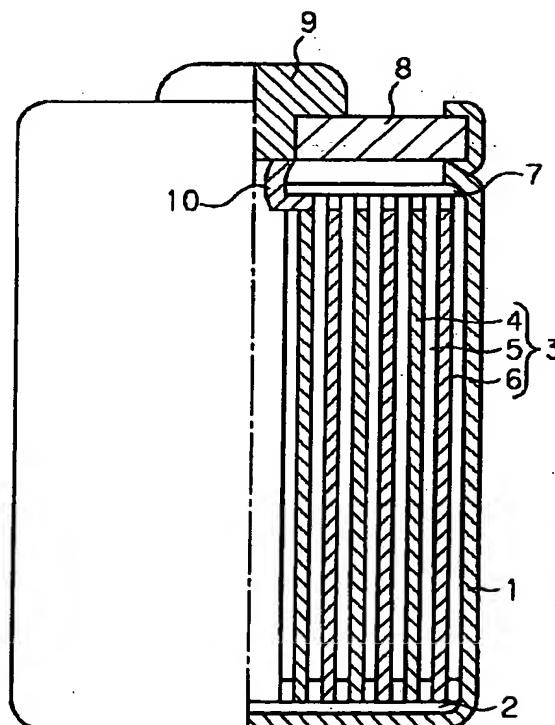
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高エネルギー密度を実現するとともに安全性にもすぐれた非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】 リチウム含有化合物を含む正極4と負極5と非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池であって、前記正極に含まれる導電剤が、(イ)式 ABO_3 によって表されるペロブスカイト構造を有する酸化物、(ロ)式 A_2BO_4 によって表される(ただし、Aは2価の典型元素、ランタノイド元素またはこれらの組合せからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、BはI Va族、Va族、VI a族、VII a族、VIII族およびI b族の遷移元素から選ばれた少なくとも1種である) K_2NiF_4 型構造を有する酸化物、(ハ)式 MO_2 (ただし、MはVa族、VI a族、VII a族、VIII族およびI b族の遷移元素から選ばれた少なくとも1種である)によって表される酸化物、および(ニ)前記(イ)、(ロ)および(ハ)の混合物からなる群から選ばれた酸化物であって自由電子を有する導電性酸化物からなる非水電解液二次電池。

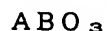


【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有化合物を含む正極と負極と非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池であって、前記正極に含まれる活物質粒子の表面が以下

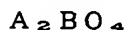
(イ)、(ロ)、(ハ)に示す導電性酸化物により被覆されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

(イ) 下式



(ただし、Aは2価の典型元素、ランタノイド元素またはこれらの組合せからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、BはIVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族およびIb族の遷移元素から選ばれた少なくとも1種である)によって表されるペロブスカイト構造を有する酸化物、

(ロ) 下式



(ただし、Aは2価の典型元素、ランタノイド元素またはこれらの組合せからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、BはIVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族およびIb族の遷移元素から選ばれた少なくとも1種である)によって表される K_2NiF_4 型構造を有する酸化物、(ハ)前記(イ)および(ロ)の混合物、からなる群から選ばれた酸化物であって自由電子を有する導電性酸化物。

【請求項2】 前記導電性酸化物が、 $SrVO_3$ 、 $SrFeO_3$ 、 $SrCrO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.6$)、 $LaNiO_3$ 、 $LaSrNiO_4$ 、および $LaCuO_3$ 、からなる群から選ばれたものからなる、請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記活物質粒子が、結晶成長により形成された一次粒子またはそれ相当の隙間がなく滑らかな表面を有する粒子であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記活物質粒子間には全て繊維状または板状の導電剤が存在し活物質同士が直接接触しない構造となる正極を有する請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池に関し、特に活物質としてリチウム含有化合物を含む正極を備えた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、非水電解液二次電池が注目されている。これは、比較的安全な負極材料の開発の成功と非水電解液の分解電圧を高めることにより高電圧の電池を実現したことが大きな理由であろうと考えられる。このような非水電解液二次電池の中でも、リチウムイオンを用いた二次電池は、放電電位が特に高いため、高エネルギー

ギー密度を有する電池を実現できるものとして期待されている。このリチウムイオンを用いる非水電解液二次電池の正極は、活物質と呼ばれる遷移金属の酸化物と結着剤と一般にこの活物質に必要な導電性を付与するための導電剤によって構成されている。

【0003】この場合の導電剤としては、高い導電率に加え、活物質との接触によっても容易に酸化されることのない耐酸化性が要求され、さらに活物質同士を電気的に効果的に接触させるための構造、たとえば繊維状の構造にする等が要求される。この上記の条件に加えて、さらに軽量であることやコスト等を考慮し、従来からカーボン系のアセチレンブラック等を導電剤として用いることが行われている。実際、 $LiCoO_2$ を正極活物質として用いた二次電池においては、上記のような導電剤を用いて比較的満足し得る特性が得られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、最近、Coの材料コストの上昇、およびよりエネルギー密度の高い電池をめざすこと等の理由から、Co系以外の物質を用いた活物質の探索ならびに研究開発が進められてきている。このような新しい活物質のあるものは高エネルギー密度を有するもののCo系活物質に比べて充電後の熱安定性が必ずしも充分ではなく、また酸化力が比較的高い等の問題点を有することが判明してきている。

【0005】従って、本発明は、高エネルギー密度を実現するとともに安全性にもすぐれた非水電解液二次電池を提供することを目的とするものである。

【0006】

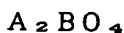
【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明による非水電解液二次電池は、リチウム含有化合物を含む正極と負極と非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池であって、前記正極に含まれる活物質粒子の表面が以下(イ)、(ロ)、(ハ)に示す導電性酸化物により被覆されていることを特徴とするものである。

(イ) 下式



(ただし、Aは2価の典型元素、ランタノイド元素またはこれらの組合せからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、BはIVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族およびIb族の遷移元素から選ばれた少なくとも1種である)によって表されるペロブスカイト構造を有する酸化物、

(ロ) 下式



(ただし、Aは2価の典型元素、ランタノイド元素またはこれらの組合せからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、BはIVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族およびIb族の遷移元素から選ばれた少なくとも1種である)によって表される K_2NiF_4 型

構造を有する酸化物、(ハ)前記(イ)および(ロ)の混合物、からなる群から選ばれた酸化物であって自由電子を有する導電性酸化物

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解液二次電池を図1に示す一実施態様(円筒型非水電解液二次電池)に基づいて説明する。

【0008】図1に示す円筒型非水電解液二次電池においては、例えば、ステンレスからなる有底円筒状の容器1の底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1内に収納されている。

【0009】前記電極群3は、正極4、セパレータ5および負極6をこの順序で積層した帯状物を前記負極6が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。前記セパレータ5は、例えば合成樹脂不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポロプロピレン多孔質フィルムから形成されている。前記容器1内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に載置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板8は前記容器1に液密に固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央に嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。次に、前記正極4、前記負極6および前記非水電解液の構成についてさらに具体的に説明する。

(1) 正極4の構成

正極4は、例えば、活物質としてリチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2)やリチウム含有ニッケル酸化物(LiNiO_2)、リチウム含有マンガン酸化物(LiMn_2O_4)またはそれら活物質の結晶内に他の元素を添加または部分置換したもの等を用いることができる。

【0010】本発明において、活物質表面に被服する導電剤としては、遷移金属元素を含む導電性酸化物、典型元素と遷移金属元素を同時に含む導電性複合酸化物が用いられ得る。

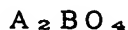
【0011】すなわち、本発明において、活物質表面に被服する好ましい導電剤は、

(イ) 下式



(ただし、Aは2価の典型元素、ランタノイド元素またはこれらの組合せからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、BはIVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族およびIb族の遷移元素から選ばれた少なくとも1種である)によって表されるペロブスカイト構造を有する酸化物、

(ロ) 下式



(ただし、Aは2価の典型元素、ランタノイド元素またはこれらの組合せからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、BはIVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族およびIb族の遷移元素から選ばれた少なくとも1種である)によって表される K_2NiF_4 型構造を有する酸化物、(ハ)前記(イ)および(ロ)の混合物、からなる群から選ばれた酸化物であって自由電子を有する導電性酸化物上記導電性酸化物の好ましい具体的としては、ランタンニッケル複合酸化物(LaNiO_3)やバナジウム酸ストロンチウム(SrVO_3)、バナジウム酸カルシウム(CaVO_3)、鉄酸ストロンチウム(SrFeO_3)、チタン酸ランタン(LaTiO_3)、ランタンストロンチウムニッケル複合酸化物(LaSrNiO_4)クロム酸ストロンチウム(SrCrO_3)、クロム酸カルシウム(CaCrO_3)、ルテニウム酸カルシウム(CaRuO_3)、ルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO_3)、イリジウム酸ストロンチウム(SrIrO_3)などの導電性複合酸化物が好ましく用いることができる。

【0012】上記の内でも、 SrVO_3 、 SrFeO_3 、 SrCrO_3 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.6$)、 LaNiO_3 、 LaSrNiO_4 および LaCuO_3 からなる群から選ばれたものが特に好ましい。

【0013】前記膜の厚さは0.3nm-50nmの範囲にすることが好ましい。これは次の理由によるものである。前記膜の厚さを0.3nm未満とすると前記活物質と前記膜の材料の相互拡散により低抵抗な膜の形成が困難である。一方前記膜の厚さが59nm以上を越えるとリチウムイオンの吸蔵放出時にリチウムの移動抵抗が過大となるためサイクル劣化を引き起こす事となる。またさらに安定に作成ができ量産性に富む範囲としてより好ましい膜厚は1nm-5nmの範囲である。

【0014】前記活物質、アセチレンブラック等の導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより正極を作製することができる。

【0015】本発明において、表面に被服する導電剤の比抵抗値は特に特定の値に制限されるものではないが、一般に、導電剤の比抵抗値が $1 \times 10^{-3} (\Omega\text{m})$ 以上の場合、正極の電子伝導度が不十分なため充放電時の過電圧および内部応力の増大をもたらす傾向がみられ、この結果、放電電圧および容量の低下およびサイクル寿命の低下を引き起こすことになるので望ましくない。また、導電剤の比抵抗値の下限値については特に限定されるものではなく、本発明においては、超電導材料(たとえば、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$)によって低温状態で実現される比抵抗値ゼロも包含される。

【0016】一方、前記導電性酸化物を上記のような特

定の遷移金属元素を含む化合物に限定するのは次の理由による。すなわち、典型元素の酸化物は本質的には半導体であり、電気伝導性は元素の比が微妙に化学量論比からずれることにより生じており、本質的に一般に伝導度が低く、また不安定であることに加え、正極活物質という強い酸化剤に接触した際に、接触面から酸化が進行しこれに起因してさらに伝導度が低下する傾向が認められるからである。

【0017】結着剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。

【0018】また、集電体としては、例えば、アルミニウム箔、ステンレス箔、チタン箔等が好ましく用いられる。

2) 負極6の構成

この負極6としては、例えばリチウムイオンを吸蔵脱蔵し得る物質 (例えば、炭素質物質やカルコゲン化合物) を含むもの、軽金属からなるもの等を用いることができる。中でも、リチウムイオンを吸蔵脱蔵する炭素質物質またはカルコゲン化合物を含む負極は、前記二次電池のサイクル寿命などの電池特性を向上させる上で好ましい。

【0019】前記リチウムイオンを吸蔵脱蔵する炭素質物質としては、例えば、コークス、炭素繊維、熱分解気相成長炭素質、黒鉛、樹脂焼成体、メソフェースピッチ系炭素繊維またはメソフェース球状カーボンの焼成体などを挙げることができる。この中でも、2500℃以上で黒鉛化したメソフェースピッチ系炭素繊維またはメソフェース球状カーボンは電極容量が高くなるために特に好ましい。

【0020】前記炭素質物質は、特に示差熱分析で700℃以上の温度に発熱ピーク、より好ましくは800℃以上に発熱ピークを有し、X線回折による黒鉛構造の

(101) 回折ピーク (P101) と (100) 回折ピーク (P100) の強度比 $P101/P100$ が0.7-2.2の範囲にあることが好ましい。このような炭素質物質を含む負極はリチウムイオンの急速な吸蔵脱蔵ができるため、前記二次電池の急速充放電性能を著しく向上させることができる。また、このような炭素質物質を含む負極は、過熱時における負極への引火の可能性を著しく低減させることができる点においてもすぐれている。

【0021】前記リチウムイオンを吸蔵脱蔵するカルコゲン化合物としては、二硫化チタン (TiS_2)、二硫化モリブデン (MoS_2)、セレン化ニオブ ($NbSe_2$) などを挙げることができる。このようなカルコゲン化合物を負極に用いると、前記二次電池の電圧は低下する場合があるものの前記負極の容量が有意に増加するた

め、前記二次電池の容量特性の向上を図ることができる。さらに、このような負極はリチウムイオンの拡散速度が大きいので、前記二次電池の急速充放電性能が向上する。

【0022】また、前記の軽金属の好ましい例として、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム金属、リチウム合金などを挙げることができる。

【0023】リチウムイオンを吸蔵脱蔵する物質を含む負極は、例えば前述した物質および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより作製され得る。

【0024】この場合の結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を用いることができる。

【0025】また、負極の集電体としては、例えば、銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることが好ましい。3) 非水電解液の構成この非水電解液としては、非水溶媒に電解質 (リチウム塩) を溶解させたものが好ましく用いられる。

【0026】この場合の好ましい非水溶媒の具体例としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) などの環状カーボネート、例えば、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネート、ジメトキシエタン (DME) やジエトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタンなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン (THF) や2-メチルテトラヒドロフラン (2-MeTHF) などの環状エーテルやクラウンエーテル、γ-ブチロラクトン (γ-BL) などの脂肪酸エステル、アセトニトリル (AN) などの窒素化合物、スルホラン (SL) やジメチルスルホキシド (DMSO) などの硫黄化合物を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。この中でも、EC、PCおよびγ-BLから選ばれる少なくとも一種からなるものや、EC、PCおよびγ-BLから選ばれる少なくとも一種とDMC、EMC、DEC、DME、DEE、THF、2-MeTHFおよびANから選ばれる少なくとも一種とからなる混合溶媒を用いることが特に望ましい。また、負極に前記のリチウムイオンを吸蔵脱蔵する炭素質物質を含むものを用いる場合には、前記負極を備えた二次電池のサイクル寿命を向上させる観点から、ECとPCとγ-BL、ECとPCとEMC、ECとPCとDEC、ECとPCとDEE、ECとAN、ECとEMC、PCとDMC、PCとDEC、ECとDECからなる混合溶媒を用いることが望ま

しい。

【0027】また、電解質の好ましいものとしては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミトリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) などのリチウム塩を挙げることができる。これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いると導電性や安全性が向上されるために好ましい。前記電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.1モル/1-3.0モル/1の範囲にすることが好ましい。

【0028】以上説明したような導電性酸化物を正極活物質表面に被服することによって、高容量化された二次電池においても、高い安全性を実現することができる。実際に、後述する実施例、比較例の結果に示されているように、導電性酸化物を正極活物質表面に被服する本発明に係る二次電池は、充電後の電池の釘刺し試験時発熱が抑制されるのに対し、従来の電池はある温度で発熱温度が高いあるいは発火が生じることが認められる。

(実施例) 以下、本発明の実施例を添付図面等に示す結果を参照しながら説明する。なお、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではなくその要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

実施例 1

〈正極の作製〉活物質である $\text{Li}_{1.075}\text{Ni}_{0.755}\text{Co}_{0.170}\text{Fe}_{0.1}$ 粉末を念入りに粉砕し粒度分布計により適宜測定し、凝集塊が存在しなくなるまで粉砕を続ける。その後この活物質粉末を加え攪拌しながら過熱し蒸発乾燥する。これをさらに酸素中で 400°C に加熱し硝酸成分を取り除き表面に LaNiO_3 の薄膜を形成する。前記活物質粉末と導電剤であるアセチレンブラック粉末およびグラファイト粉末とを結着剤である P V D F を含む N メチル 2 ピロリドン溶媒中で分散し正極合剤スラリーとした。このスラリーをアルミニウム箔上に塗工し乾燥したのち圧延および裁断し正極を作成した。

〈負極の作製〉負極活物質と導電剤であるグラファイト粉末と結着剤のスチレンブタジエンゴムを適当な比率で混合し水を加え念入りに分散し負極合剤スラリーとしこれを銅箔上に塗工し乾燥したのち、圧延および裁断し負極を作成した。

〈非水電解液の調製〉プロピレンカーボネートおよびジメトキシエタンからなる混合溶媒に電解質としての LiClO_4 をその濃度が 1mol/l になるように溶解させて非水電解液を調整した。

〈評価用電極の作製〉得られた正極シート、負極シート、とセパレータを十分に乾燥させたのち、セパレータを介して正極と負極を向かい合わせ捲回しステンレス製

の電池缶に挿入しアルゴン雰囲気中において電解液を注入して密封して評価用電池を作成した。

実施例 2

以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服として用いた以外は、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、バナジン酸ストロンチウム (SrVO_3) 粉末を用いた。

実施例 3

以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服として用いた以外は、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤としては、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 粉末を用いた。

実施例 4

以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服として用いた以外は、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤として、クロム酸ストロンチウム (SrCrO_3) 粉末を用いた。

実施例 5

以下に示す活物質を用いた以外は、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す正極評価用電池を組み立てた。

【0029】正極活物質として、 $\text{Li}_{1.075}\text{Ni}_{0.755}\text{Al}_{0.170}\text{Fe}_{0.1}$ 粉末を用いた。

実施例 6

以下に示す活物質を用いた以外は、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す正極評価用電池を組み立てた。

【0030】正極活物質として、 $\text{Li}_{1.075}\text{Ni}_{0.705}\text{Al}_{0.220}\text{Fe}_{0.1}$ 粉末を用いた。

比較例 1

以下に示す導電剤を正極活物質の表面被服材料として用いた以外は、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す正極評価用電池を組み立てた。活物質表面に被覆する導電剤としては、四三酸化鉄 (Fe_3O_4) 粉末を用いた。

比較例 2

正極活物質の表面に被服を実施しなかった以外は、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す正極評価用電池を組み立てた。

比較例 3

正極活物質として 100μ 程度の凝集塊を含むものを用いた以外は、実施例 1 と同様な構成で前述した図 1 に示す正極評価用電池を組み立てた。

【0031】得られた実施例 1-6 および比較例 1-3 の電池に充電を電流値 0.5C で 4.2V に達した後、電圧を維持するように電流を流し続け全充電時間が 5 時間になったら電流を停止する。その後、電池の熱安定性

を次のようにして測定を行う。前記の充電処理を行った電池に熱電対を貼り付け電池の側面から釘を刺し電池の温度の時間的变化を測定し、その発熱ピーク温度を測定した。また、同時に同様の条件で作成した電池のサイクル特性も測定した。それらの結果を下記表1および図2に示す。

【0032】表1から明らかなように実施例1-6の電池は発熱ピーク温度が低いことがわかり特に実施例1および6はほとんど発熱が観測されない事が分かる。これ

に対し、比較例1の電極は導電剤の電導度が不足するためサイクル特製が著しく低下する事が分かる。比較例2の電池は破裂は免れたものの到達温度が高く好ましくない。比較例3の電池は発熱ピーク温度がさらに高く破裂発火にいたっている。総合判断の結果、実施例のいずれも比較例に比べ優れていると判断された。(表中、◎：極めて良好、○：良好、△：ほぼ良好、×：不良、を意味する。)

【表1】

| | 表面被 服材料 | 活物質 | 発熱ピーク 温度 | サイク ル特性 | 総合判 断 |
|------|--|---|----------------|------------|----------|
| 実施例1 | LaNiO ₃ | Li _{1.475} Ni _{0.785} Co _{0.18} O _{1.9} F _{0.1} | 85℃ | ◎ | ◎ |
| 実施例2 | SrVO ₃ | Li _{1.475} Ni _{0.785} Co _{0.18} O _{1.9} F _{0.1} | 90℃ | ◎ | ◎ |
| 実施例3 | La _{0.4} Sr _{0.6} MnO ₃ | Li _{1.475} Ni _{0.785} Co _{0.18} O _{1.9} F _{0.1} | 90℃ | ◎ | ◎ |
| 実施例4 | SrCrO ₃ | Li _{1.475} Ni _{0.785} Co _{0.18} O _{1.9} F _{0.1} | 85℃ | ○ | ◎ |
| 実施例5 | LaNiO ₃ | Li _{1.475} Ni _{0.785} Al _{0.18} O _{1.9} F _{0.1} | 95℃ | ◎ | ◎ |
| 実施例6 | LaNiO ₃ | Li _{1.475} Ni _{0.715} Al _{0.21} O _{1.9} F _{0.1} | 105℃ | ○ | ◎ |
| 比較例1 | Fe ₃ O ₄ | Li _{1.475} Ni _{0.785} Co _{0.18} O _{1.9} F _{0.1} | 95℃ | × | × |
| 比較例2 | なし | Li _{1.475} Ni _{0.785} Co _{0.18} O _{1.9} F _{0.1} | 120℃ | △ | △ |
| 比較例3 | LaNiO ₃ | Li _{1.475} Ni _{0.785} Co _{0.18} O _{1.9} F _{0.1} 凝集塊あり | 450℃ (破裂発火) | ○ | × |

【0033】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の非水電解液二次電池によれば、正極の導電剤として特定の導電性酸化物を用いることにより充電状態の電池の熱安定性をより確実なものとし、高エネルギー密度を有するとともに安全性にもすぐれた二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

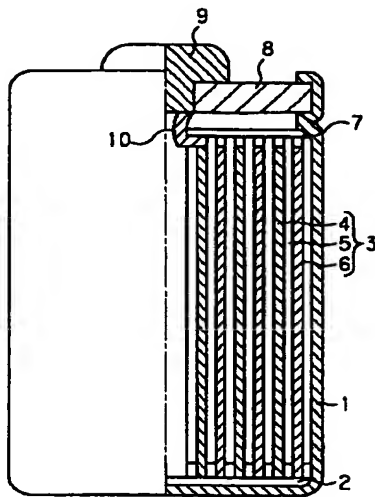
【図1】本発明の実施例で用いられている正極評価用電池を示す模式図。

【図2】本発明の実施例ならびに比較例に係る非水電解液二次電池のサイクル特性を示すグラフ。

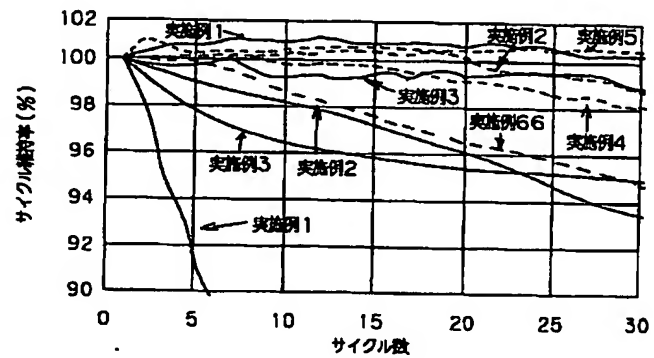
【符号の説明】

- 1 容器
- 3 電極群
- 4 正極
- 5 負極
- 6 セパレータ
- 8 封口板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 神田 基
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL06 AL07 AL08
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ13 BJ14 CJ22 CJ25
DJ15 DJ16 DJ17 EJ05
5H050 AA15 BA17 CA08 CA09 CB07
CB08 CB09 DA02 DA09 EA12
FA16 FA17 FA18 FA19 GA25